

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WiGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
10. NOVEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 855 258
KLASSE 12 0 GRUPPE 27
I 861 IV c / 12 0

John Burnard Harding und Crawford Alexander Cunningham Petrie,
Norton-on-Tees (England)
sind als Erfinder genannt worden

Imperial Chemical Industries Limited, London

Verfahren und Apparatur zur Durchführung chemischer Reaktionen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. Mai 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 6. März 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. September 1952

Die Priorität der Anmeldung in Großbritannien vom 2. Mai 1949 ist in Anspruch genommen

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, innerhalb geregelter Temperaturbereiche Reaktionen in der flüssigen Phase zwischen Reaktionsstoffen durchzuführen, von denen mindestens einer gasförmig ist, wobei das theoretisch erforderliche Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit verhältnismäßig klein ist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktionsstoffe bei einer gewünschten Temperatur in gewünschten Verhältnissen einer Reaktionszone zugeleitet werden, welche eine Anzahl von Kühlschlangen enthält und wobei durch diese Kühlschlangen kontinuierlich je Zeiteinheit ein Gasvolumen hindurchgeleitet wird, welches mindestens einen in der noch anzugebenden Weise erhaltenen gasförmigen Reaktionsstoff enthält, und dessen Volumen min-

destens gleich demjenigen des genannten gasförmigen Reaktionsstoffes ist, welches je Zeiteinheit der Reaktionszone zugeleitet wird, worauf die beiden Gasströme aus der Reaktionszone und aus den Schlangen gemischt werden, gegebenenfalls zusammen mit Auffüllgas, um hierdurch das Gas zu erhalten, welches der Reaktionszone und den Schlangen wieder zugeleitet wird, wobei die Gastemperatur an jedem Punkt des Systems und das Verhältnis der Gasmenge, welche den Schlangen zugeleitet wird, derart geregelt wird, daß in der Reaktionszone die oben angegebenen Bedingungen erhalten werden. Eine wichtige Anwendung dieses Verfahrens ist bei Arbeitsweisen, die bei überatmosphärischem Druck, also bei einem Druck von 50 at und mehr, durchgeführt werden.

Wenn das Verfahren im Gleichstrom durchgeführt wird, werden die Reaktionsstoffe vorzugsweise am Boden der Reaktionszone oder in der Nähe desselben zugeführt.

- 5 Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren ist von großer Bedeutung bei exothermen Reaktionen, und die Schlangen in der Reaktionszone werden dann für Kühlzwecke verwendet, indem das abgezogene Gas durch beliebige Mittel, beispielsweise durch Wärmeaustauscher, um den erforderlichen Betrag gekühlt wird. Das Verfahren ist auch bei Reaktionen von Bedeutung, bei denen eine Temperaturregelung innerhalb sehr enger Grenzen erforderlich ist, und hierbei werden die Temperatur und die Anteile der Reaktionsstoffe genau geregelt, zweckmäßig auf selbsttätigem Wege. Meistenteils wird das der Reaktionszone zugeführte Gas vor-

- 20 wärmt. Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren ist besonders geeignet für exotherme Verfahren, beispielsweise die Carbonylierung von Monoolefinen, mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere solchen mit bis 12 Kohlenstoffatomen, und Cyclohexen mit Hilfe von Kohlenoxyd und Wasserstoff, beispielsweise bei einem Druck von 200 bis 300 at und Temperaturen von 100 bis 180° in Gegenwart eines Kobaltkatalysators, der zweckmäßig in gelöster Form vorliegt, beispielsweise als Salz einer Fettsäure, wie Kobaltacetat, und insbesondere als Kobaltnaphtenat. 30 Wenn Monoolefine mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verarbeitet werden, ist in der Reaktionszone ein inertes flüssiges Medium notwendig oder zumindest erwünscht, wie gesättigtes trimeres Buten, ein Alkohol, wie 3, 5, 5-Trimethylhexanol oder ein Äther, wie Dinonyläther, um die flüssige Phase sicherzustellen. 35 Wenn ein derartiges Medium angewandt wird und später das Carbonylierungsprodukt zu Alkohol hydriert werden soll, wird vorzugsweise das Medium von dem Hydrierungsprodukt getrennt, beispielsweise als Destillationsrückstand, und der Carbonylierung wieder zugeleitet. Obwohl das angewandte Verhältnis von $H_2:CO$ in der Mischung in einem weiten Bereich, etwa zwischen den Molverhältnissen von 1:1 und 4:1, liegen kann, wird vorzugsweise ein Molverhältnis von $H_2:CO$ von 1:1 angewandt, was 45 möglich ist, wenn das Reaktionsgefäß und die Hilfsausstattungen mit einem gegen Kohlenoxyd widerstandsfähigen Material, wie Kupfer, ausgekleidet sind. Wenn jedoch in einem gewöhnlichen Stahlgefäß gearbeitet wird, sollte dieses Verhältnis nicht kleiner sein als 2:1 und vorzugsweise 3:1 betragen.

- Wenn andere Faktoren es zulassen, wird vorzugsweise das Verfahren unter Anwendung eines Verhältnisses von Kühlgas zu Reaktionsgas von mindestens 9:1 Volumeinheiten durchgeführt, gemessen bei Normaltemperatur und Druck. 55

- Weil bei Anwendung höherer Molverhältnisse von Gas zu Flüssigkeit es nicht möglich ist, das übliche Kühlverfahren anzuwenden, d. h. eine Vergrößerung des Volumens des gasförmigen Reaktionsstoffes mit Bezug auf die der Reaktionszone zugeführten Flüssigkeit vorzunehmen, da hierbei eine Verdampfung stattfinden und die Reaktion schädlich beeinflussen

würde, ist das Verfahren von besonderer Bedeutung bei exothermen Verfahren, in denen das theoretische Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit in der Größenordnung von 2:1 bis 4:1 liegt, jedoch nicht höher ist als 4:1. 65

Vorzugsweise wird das Gas, welches durch die Schlangen hindurchgeleitet wurde, einer Behandlung unterworfen, beispielsweise in einem Wärmeaustauscher, um die von ihm bei dem Durchgang durch die Schlangen aufgenommene fühlbare Wärme wieder zu entfernen, bevor es mit dem aus dem Reaktionsgefäß kommenden Gasstrom vereinigt wird. Vorzugsweise werden die aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gase ebenfalls gekühlt, beispielsweise durch indirekten Wärmeaustausch, und das durch sie mitgenommene flüssige Produkt wird in einem oder mehreren Auffangtöpfen gesammelt und dem Hauptstrom des flüssigen Reaktionsproduktes wieder zugeleitet. Hieraus ergibt sich also, daß das umlaufende Gas in zwei Strömen geleitet wird, und zwar in einem eigentlichen Reaktionsgasstrom, der der Reaktionszone zugeleitet wird, und einem Kühlgasstrom, der durch die in der Reaktionszone befindlichen Kühlschlangen geleitet wird. Diese beiden Gasströme werden an der Austrittsseite des Reaktionsgefäßes vereinigt und zusammen mit Auffüllgas zurückgeleitet, um wieder wie vorher zwischen der Reaktionszone und den 90 Kühlschlangen verteilt zu werden.

Die Kühlschlangen können aus einer größeren Anzahl von Einzelementen bestehen, die von beliebiger Form und Länge sein können, jedoch weisen sie vorzugsweise eine beträchtliche Länge auf, um ein großes Volumen der Reaktionszone auszufüllen. Vorzugsweise ist jedes Element oder Rohr an beiden Enden mit einem gemeinsamen Kopfstück verbunden. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß durch die Anordnung einer großen Anzahl von parallelen Leitungen für das Kühlgas ein Druckabfall und damit eine Kraftvergeudung beträchtlich verringert wird. Eine bevorzugte Form der Schlange besteht aus einer Anzahl von übereinander angeordneten Windungen, welche durch Zwischenrohre verbunden sind, wobei das Ganze eine ununterbrochene Länge bildet; vorzugsweise werden zwölf oder mehr solcher Schlangen angewandt, von denen jede an beiden Enden mit gemeinsamen Kopfstücken verbunden ist, die in geeigneter Weise in der Apparatur angebracht sind. Die Schlangen können auch derart angeordnet sein, daß jede Windung linear oder im Winkel mit Bezug auf die Windungen der nächsten benachbarten Schlangen versetzt ist. Durch diese Anordnung wird in dem Reaktionsgefäß eine Art Netzwerk geschaffen, wodurch eine innige Mischung und Berührung der Reaktionsstoffe sichergestellt wird. 115

Das Reaktionsgefäß kann auch mit einem entfernbaren Reaktionskorb ausgestattet sein, dessen Durchmesser geringer ist als der des Reaktionsgefäßes und der gegenüber dessen Wandungen durch ein geeignetes Isoliermaterial, beispielsweise Asbestzement, isoliert ist. Ein derartiger Aufbau hat den Vorteil, daß die Spannungen durch die äußere Wand des Reaktionsgefäßes aufgenommen werden, das durch die Isolierung kalt gehalten wird und daher 125

seine Festigkeit beibehält. Weiterhin wird hierdurch eine Korrosion auf den Einsatzkorb beschränkt, der leicht entfernt und ersetzt werden kann, so daß also das kostspieligere äußere Reaktionsgefäß nicht angegriffen wird. Wenn mit einem derartigen Einsatzkorb gearbeitet wird, füllen die Schlangen, insbesondere die Windungen, seinen Querschnitt im wesentlichen vollkommen aus.

Vorzugsweise werden die gasförmigen Reaktionsstoffe dem Boden des Reaktionsgefäßes durch mehrere Rohre zugeführt, obwohl, falls es erwünscht ist, dies auch durch ein einziges Rohr erfolgen kann. Wenn mit einem Einsatzkorb gearbeitet wird, erstrecken sich die Rohre vorzugsweise nach unten zwischen den Korb und den äußeren Wandungen und werden von der oben erwähnten Isolierung umgeben.

Vorzugsweise sind die Gaseinlaßrohre am Boden mit Verteilern oder Düsen ausgestattet. Sie sind weiterhin vorzugsweise mit einer Ausdehnung ausgehenden Krümmungen im oberen Teil des Reaktionsgefäßes versehen.

Wenn sämtliche Reaktionsstoffe für gewöhnlich bei den angewandten Reaktionstemperaturen und -drücken gasförmig sind, ist es notwendig, bei der Durchführung der Reaktion in der flüssigen Phase eine inerte Flüssigkeit anzuwenden, welche als Reaktionsmedium dient, und diese kann an verschiedenen Punkten in das Reaktionsgefäß eingeführt werden, vorzugsweise in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes.

In seiner bevorzugten Ausführungsform hat das Verfahren den Vorteil, daß die Temperatur in der Reaktionszone innerhalb enger Grenzen gehalten werden kann, ohne daß mehr Gas direkt in die Reaktionszone eingeführt wird, als für die Reaktion bzw. unter den Reaktionsbedingungen zulässig ist, und daß infolge der Verwendung der gemeinsamen Köpfe und Windungen ein Druckabfall innerhalb des Kühlsystems auf einem Minimum gehalten wird und die Reaktion in dem Reaktionsgefäß durch die innige Berührung und die Mischung der Reaktionsstoffe in dem Netzwerk der Schlangen gefördert wird.

Für exotherme Reaktionen unter überatmosphärischem Druck besteht die Apparatur in ihren wesentlichen Teilen aus einem hohlen Reaktionsgefäß, das geeignet ist, hohe Drucke aufzunehmen und das gegebenenfalls mit einem herausnehmbaren Reaktionskorb ausgestattet ist, der gegenüber den Wandungen des Reaktionsgefäßes durch eine geeignete Isolation isoliert ist. In dem Reaktionsgefäß bzw. in dem Einsatzkorb befinden sich eine Anzahl von Schlangen, die mit ihren Enden an gemeinsamen Köpfen sitzen und durch die ein indirektes Kühlmittel geleitet werden kann, so daß hierdurch eine Anzahl von parallelen Leitungen geschaffen wird. Das Reaktionsgefäß ist mit Zuleitungsrohren für die Einleitung der Reaktionsstoffe in den Boden des Reaktionsgefäßes ausgestattet und mit Abzugsrohren für die flüssigen und gasförmigen Produkte in der Nähe des Kopfes des Reaktionsgefäßes. Vorzugsweise sind die Kühlschlangen in Form von getrennten Rohrlängen beliebiger Gestalt und Form ausgebildet und an beiden Enden mit Kopfstücken verbunden.

Vorzugsweise besitzt jede Schlange eine beträchtliche Länge und weist eine Anzahl von Windungen auf, beispielsweise mindestens vier, welche durch Zwischenrohrlängen verbunden sind. Vorzugsweise ist die Anzahl der parallelen Leitungen so groß wie möglich; da hierdurch ein minimaler Druckabfall erzielt wird. Das Netzwerk der Windungen führt nicht nur die Reaktionswärme ab, sondern es zerstört auch die Gasblasen, wodurch die Reaktion zwischen den gasförmigen und flüssigen Komponenten gefördert wird. Es ist wünschenswert, die Schlangen derart anzuordnen, daß die Windungen linear und bzw. oder im Winkel zu denjenigen der nächst benachbarten Schlangen versetzt sind. Bei einer praktischen Ausführungsform, die mit einem Reaktionskorb von 10 m · 1,2 m Durchmesser zu verwenden ist, sind dreizehn Flußstahlkühlschlangen von je 3,5 cm Außendurchmesser und 2,5 cm Innendurchmesser vorgesehen, deren jede dreizehn Windungen enthält. Die Achsen benachbarter Schlangen besitzen einen Abstand von etwa 6 cm voneinander, und jede Windung ist 10 m lang.

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß hierdurch eine gute Mischung und eine innige Berührung der Reaktionsstoffe stattfindet. Bei Anwendung von Apparaturen dieser Art kann die Reaktionswärme durch indirekte Mittel in solcher Weise abgeführt werden, daß die Temperatur im Innern der Reaktionszone innerhalb enger Grenzen gehalten wird, was für viele Verfahren von wesentlicher Bedeutung ist, und dies kann geschehen, ohne daß mehr Gas direkt der Reaktionszone zugeleitet wird, als zur Durchführung der Reaktion bzw. zum Einhalten der Reaktionsbedingungen zulässig ist.

Wenn die Apparatur zur Durchführung exothermer Reaktionen verwendet wird, wird diese vorzugsweise derart ausgebildet, daß das Kühlschlangenaustrittrohr im Gasablaßrohr mündet und daß beide mit indirekten Wärmeaustauschern versehen sind, so daß das zurückgeführte Gas zusammen mit etwaigem Auffüllgas teilweise dem Reaktionsgefäß durch die Gaseinlaßleitung und teilweise den Kühlschlangen durch eine mit ihnen in Verbindung stehende Leitung zugeleitet wird.

Eine für diese Zwecke verwendbare Apparatur ist in der Zeichnung dargestellt, und zwar zeigt

Fig. 1 einen senkrechten Schnitt durch diese Apparatur und

Fig. 2 im Grundriß eine geeignete Form einer Schlange.

Das Reaktionsgefäß besteht beispielsweise aus einem Stahlrohr 1. Die beiden Gaseinlaßrohre 2 sind mit Krümmern versehen, um eine Ausdehnung dieser Rohre zuzulassen. Zweckmäßig ist die Apparatur mit mehreren Gaseinlaßrohren, beispielsweise sieben, ausgestattet. Der Einfachheit halber sind in der Zeichnung nur zwei Einlaßrohre dargestellt. Die Reaktionsflüssigkeit wird durch die Leitungen 23 zugeführt, welche ebenfalls mit Ausdehnungskrümmern 4 versehen sind und die an ihren Enden Verteiler oder Brausen 3^a besitzen. Im Innern des Reaktionsgefäßes 1 befindet sich ein Reaktionskorb 5, wobei, wie schon erwähnt, dieser nicht unbedingt

erforderlich ist, jedoch große Vorteile besitzt. Dieser Korb 5 ist an seiner Ober- und Unterseite durch Deckelplatten 6 geschlossen. Im Innern des Korbes 5 befinden sich Kühlschlangen 7, von denen in der Zeichnung nur drei dargestellt sind, zweckmäßig aber etwa dreizehn vorgesehen sind. Jede dieser Kühlschlangen enthält sechs oder sieben Windungen 8, die durch Zwischenrohre 9 untereinander verbunden sind, so daß jede einzelne Kühlschlange in ihrer Länge nicht unterbrochen ist. Die Kühlschlangen 7 sind durch die Deckelplatte 6 hindurchgeführt und münden in dem gemeinsamen Druckverteilungsraum 10. Das umlaufende Kühlgas tritt bei 11 ein und wird durch das Rohr 12 an der Oberseite des Reaktionsgefäßes abgeführt, so daß es innerhalb der Kühlschlangen hindurch mit den Reaktionsstoffen im Gleichstrom fließt. Der Korb 5 ruht auf einer entsprechenden zylindrischen Stütze 15. Das flüssige Produkt wird durch das Rohr 13 abgezogen.

Die Temperatur im Innern des Reaktionsgefäßes wird mit Hilfe eines in einem Rohr steckenden Thermoelementes 14 geregelt, welches sich bis auf den Boden des Gefäßes erstreckt.

Wie bereits erwähnt, sind bei der in Fig. 1 dargestellten Apparatur zweckmäßig sieben Gaseinlaßrohre vorgesehen, und diese sind im gleichmäßigen Abstand über den Umfang des Korbes verteilt und durch einen Isolierstoff isoliert. Selbstverständlich kann die Apparatur auch mit einer beliebigen anderen Anzahl von Gas- und Flüssigkeitsleitungen versehen sein.

Im folgenden Beispiel ist eine Arbeitsweise beschrieben, die in der erläuterten Apparatur durchgeführt wird.

Beispiel

Diisobutylen wurde in der flüssigen Phase mit einer Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischung, die 25 % Kohlenoxyd enthielt, bei einem Druck von 250 at und einer Temperatur von 140 bis 170° umgesetzt, und zwar in Gegenwart von 0,1 % Kobalt, das als Naphthenat in dem eingeführten Reaktionsstoff gelöst war. Die das Diisobutylen und das Carbonylierungsgas zuführenden Rohre traten am Kopf des Reaktionsgefäßes ein und führten die Reaktionsstoffe der Reaktionszone am Boden des Korbes zu.

Das Fassungsvermögen des Reaktionsgefäßes betrug 5 m³, und der Strömungsdurchsatz war etwa folgender: 2,5 m³ flüssiges Diisobutylen je Stunde, 2500 m³ Carbonylierungsgas je Stunde und 36 000 m³ Kühlgas je Stunde. Es wurden 1900 m³ Restgas aus dem Reaktionsgefäß zusammen mit 500 m³ Wasserstoffauffüllgas je Stunde und 270 m³ Kohlenoxydauffüllgas je Stunde mit 36 000 m³ Kühlgas gemischt, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff enthielt, und diese gesamte Gasmenge wurde zurückgeleitet und zwischen den Reaktionsgasleitungen und den Kühlgasleitungen in den gleichen Verhältnissen, wie oben angegeben, verteilt.

In der angewandten Apparatur befanden sich dreizehn Kühlgasleitungen parallel zueinander angeordnet, von denen jede einen Außendurchmesser von 3,5 cm und 2,5 cm lichte Weite besaß und aus

Stahlrohren bestand und dreizehn Windungen enthielt, ein Diisobutyleninlaßrohr und sieben Einlaßrohre für das Carbonylierungsgas.

Das Carbonylierungsgas wurde der Reaktionszone bei einer Temperatur von 140° zugeführt und die gasförmigen Reaktionsstoffe traten mit einer Temperatur von 170° aus der Reaktionszone aus. Das Kühlgas trat in die Schlangen mit einer Temperatur von 120° ein und verließ diese mit einer Temperatur von 155°. Nach dem Mischen dieser Gasströme hatte das gekühlte vereinigte Gas eine Temperatur von 105°, die nach dem Durchlaufen der Umlaufpumpe auf 120° stieg. Das Reaktionsgas wurde auf 140° vorgewärmt, bevor es der Reaktionszone zugeleitet wurde.

Diese Apparatur und das Verfahren können auch zur Durchführung von endothermen Reaktionen angewendet werden, vorausgesetzt, daß die Reaktionstemperatur nicht zu hoch liegt. Es kann dann das gleiche Gasumlauf- und Verteilungssystem angewandt werden, jedoch wird jetzt durch die Schlangen Heizgas anstatt Kühlgas geleitet. Die umlaufenden Gase werden in einem oder mehreren Wärmeaustauschern erwärmt. Die Reaktionsstoffe werden vorgewärmt und zusammen der Reaktionszone zugeleitet, und in dieser wird die Temperatur innerhalb der gewünschten Grenzen geregelt, indem die Temperatur und die Menge des durch die Schlangen geleiteten Gases entsprechend eingestellt wird.

Ebenso wie bei exothermen Verfahren beträgt auch bei endothermen Verfahren die Gasmenge, welche durch die Schlangen geleitet wird, vorzugsweise mindestens das Neunfache des durch die Reaktionszone geleiteten Gases, und das Verfahren wird vorzugsweise dann angewandt, wenn das theoretische Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit zwischen 2:1 und 4:1 liegt. Es ist einleuchtend, daß es bei beiden Verfahrensarten notwendig ist, einen Anteil an gasförmigem Reaktionsstoff anzuwenden, der größer ist als der stöchiometrischen Menge entspricht, um ein Fortschreiten der Reaktion zu bewirken, und daher kann das tatsächliche Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit bis 7:1 betragen, sollte jedoch diesen Wert nicht überschreiten.

Falls erwünscht ist, kann an jedem Ende der Schlangen eine Anzahl von Köpfen vorgesehen sein, jedoch werden hierdurch nicht so gute Ergebnisse erzielt, als wenn diese in einem einzigen Kopf münden. Es ist vorteilhaft, einen Kopf anzuwenden, der eine verhältnismäßig große Abmessung besitzt.

In der vorliegenden Beschreibung werden unter parallelen Leitungen solche verstanden, zwischen deren Enden der gleiche Druckabfall herrscht.

An Stelle von Windungen können auch andere Ausbildungen oder Formen von Schlangen verwendet werden, welche eine beträchtliche Länge besitzen und die sich in geeigneter Form zu den benachbarten ähnlichen Schlangen anordnen lassen.

Es hat sich herausgestellt, daß bei der oben beschriebenen Apparatur mit einem Durchmesser von 1,2 m gute Ergebnisse erzielt werden, wenn für je 6 cm Tiefe des Reaktionsraumes eine Flußstahlrohrwindung von 10 m Länge verwendet wird, die einen

Außendurchmesser von 3,5 cm und eine lichte Weite von 2,5 cm besitzt. Für jede 6 cm Tiefe des Reaktionsraumes beträgt also die lineare Länge dieses Rohres je Quadratmeter Querschnittsfläche des Reaktionsraumes etwa $= \frac{10}{\frac{22}{7} \cdot 0,6^2} = 8,8$ m. Meistens

ist es zwecks weitgehender Erreichung der durch die Erfindung erzielten Vorteile wünschenswert, daß dieser Wert nicht unter 6,8 liegt, und vorzugsweise sollte er über 8,8 liegen, insbesondere wenn die Reaktion in hohem Maße exotherm verläuft. Demgemäß sollten auch die Wärmeübertragungseigenschaften der für je 6 cm Tiefe des Reaktionsraumes angewandten Rohre mindestens äquivalent sein denjenigen von 6,8 m des obenerwähnten Stahlrohres je Quadratmeter Querschnittsfläche des Reaktionsraumes und vorzugsweise äquivalent mehr als 8,8 m je Quadratmeter.

PATENTANSPRÜCHE:

I. Verfahren zur Durchführung chemischer Reaktionen innerhalb geregelter Temperaturbereiche in der flüssigen Phase zwischen Reaktionsstoffen, von denen mindestens einer gasförmig ist, wobei das Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit, welches theoretisch erforderlich ist, verhältnismäßig gering ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstoffe bei einer bestimmten Temperatur und in bestimmten Verhältnissen durch eine Reaktionszone geleitet werden, welche eine Anzahl von Kühlschlangen enthält, wobei durch diese Kühlschlangen je Zeiteinheit ein Gasvolumen mindestens eines gasförmigen Reaktionsstoffes geleitet wird, das mindestens gleich ist demjenigen des gasförmigen Reaktionsstoffes, welcher je Zeiteinheit durch die Reaktionszone geleitet wird, wobei die Gasströme aus der Reaktionszone und aus den Schlangen kontinuierlich gemischt und erforderlichen- oder gewünschtenfalls mit Auffüllgas versetzt werden, um hierdurch das der Reaktionszone und den Kühlschlangen wieder zuzuleitende Gas zu erhalten, wobei die Gastemperatur an jedem Punkt des Systems und die durch die Schlangen geleitete Gasmenge derart eingestellt wird, daß die angegebenen Bedingungen in der Reaktionszone aufrechterhalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im Gleichstrom durchgeführt wird und die Reaktionsstoffe durch den Boden oder in der Nähe des Bodens der Reaktionszone zugeleitet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei überatmosphärischem Druck von 50 at und mehr gearbeitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei exothermen Reaktionen die Reaktionswärme aus der Reaktionszone durch das durch die Schlangen geleitete Gas abgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei endothermen Reaktionen

durch das durch die Schlangen geleitete Gas der Reaktionszone Wärme zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das durch die Schlangen geleitete Gasvolumen mindestens neunmal so groß ist wie das der Reaktionszone je Zeiteinheit zugeführte Gasvolumen.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das theoretische Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit vorzugsweise zwischen 2:1 und 4:1 beträgt, wobei das tatsächliche Molverhältnis von Gas zu Flüssigkeit jedenfalls den Wert 7:1 nicht überschreitet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 oder 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die von dem Gas bei seinem Durchgang durch die Schlangen aufgenommene fühlbare Wärmemenge in mindestens einem äußeren Wärmeaustauscher entfernt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone eine Anzahl von Schlangen enthält und diese an jedem Ende in gemeinsamen Druckverteiltern münden, so daß eine Anzahl von parallelen Gasleitungen, vorzugsweise mindestens zwölf, durch die Flüssigkeit geführt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in jeder Leitung eine Anzahl von Windungen vorgesehen ist, welche durch Zwischenrohre verbunden sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, insbesondere zur Carbonylierung von Olefinen mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Umsetzung bei einer Temperatur von 100 bis 180° und einem Druck von 200 bis 300 at in Gegenwart eines gelösten Kobaltkatalysators durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Olefin mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und ein inertes Reaktionsmedium angewandt werden.

13. Apparat zur Durchführung von exothermen oder endothermen Reaktionen in flüssiger Phase zwischen Reaktionsstoffen, von denen mindestens einer bei überatmosphärischem Druck gasförmig ist, gekennzeichnet durch ein hohles, für hohen Druck geeignetes Reaktionsgefäß, das mit Zuleitungsrohren für die Reaktionsstoffe und einem Abzugsrohr für die Endprodukte ausgestattet ist und eine Anzahl von Rohrschlangen aufweist, durch die Reaktionsgas als Wärmeüberträger geleitet werden kann, wobei diese Schlangen durch die Reaktionszone geführt werden und an ihren Enden an gemeinsamen Druckverteiltern sitzen und diese gegenüber der Reaktionszone isoliert sind, wobei eine Rücklaufleitung für das Reaktionsgas vorgesehen ist, die an der Einlaßseite des Reaktionsgefäßes Abzweigungen aufweist zur Verteilung eines ein gasförmiges Reaktionsmittel enthaltenden Gases in die Reaktionszone durch die genannten Zuleitungsrohre und zu den Schlangen durch einen Druckverteiler, wobei auch Abzweigungen an der Auslaßseite des Reaktionsgefäßes vorgesehen sind, durch die

das gasförmige Endprodukt der Reaktionszone durch das Auslaßrohr und aus den Schlangen durch den Druckverteiler aufgenommen wird und in den Kreislauf zurückgeleitet und verteilt wird.

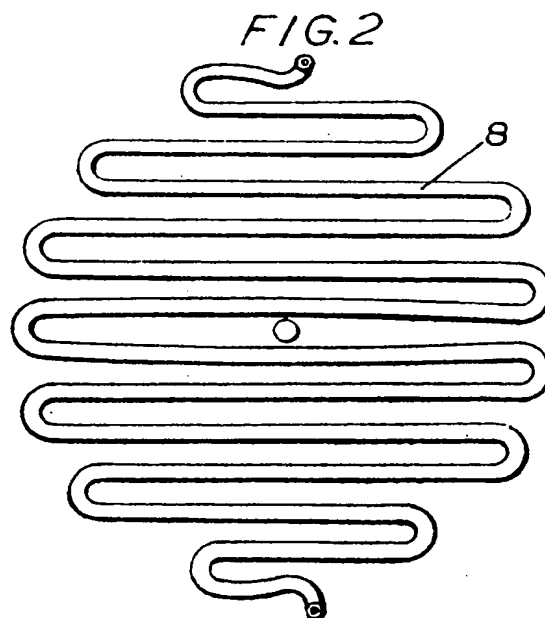
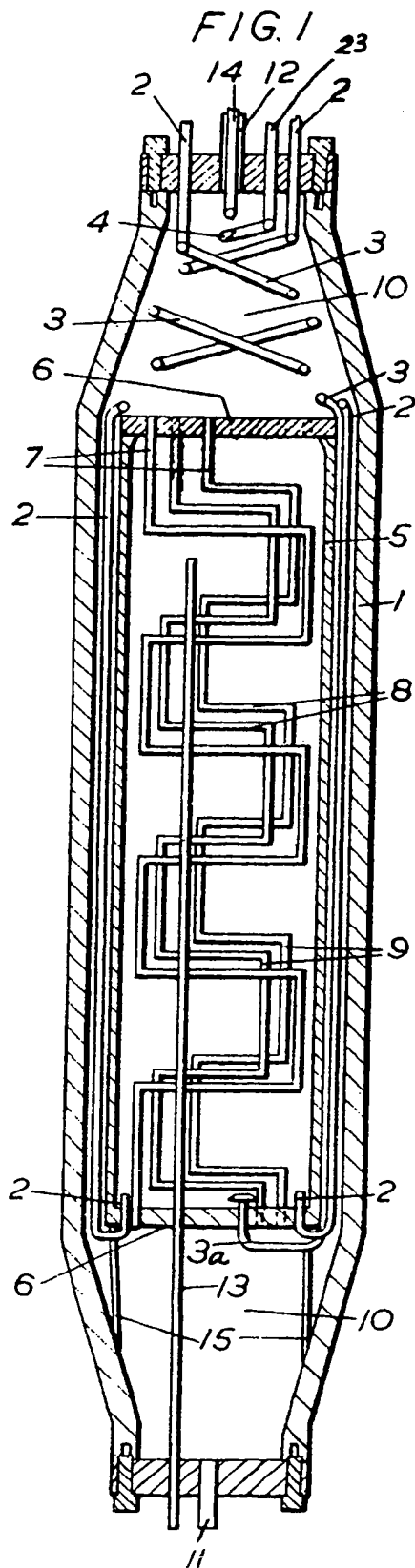
5 14. Apparatur nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch einen herausnehmbaren Reaktionskorb, der gegenüber den Wandungen des Reaktionskessels durch ein geeignetes Isoliermittel isoliert ist.

10 15. Apparatur nach Anspruch 13 und 14, gekennzeichnet durch eine große Anzahl von Kühlschlangen mit einer beträchtlichen Länge und vorzugsweise einer Anzahl von Windungen.

16. Apparatur nach Anspruch 13 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß jede Windung bezüglich der Windungen der benachbarten Schlange linear 15 und bzw. oder im Winkel versetzt ist.

17. Apparatur nach Anspruch 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeübertragungseigenschaften der Schlangen je 6 cm Tiefe des Reaktionsraumes mindestens äquivalent sind denjenigen von 6,8 m Flußstahlrohr je Quadratmeter 20 Querschnittsfläche des Reaktionsraumes vorzugsweise mindestens denjenigen von 8,8 m Flußstahlrohr.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



THIS PAGE BLANK (USPTO)